



# 特 許 願

昭和47年6月20日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称 酸化カドミウムを含まない光学ガラス
2. 発明者 大阪市南区塩町通4丁目1番地豊田ビル内  
住 所 (住所) ミノルタカメラ株式会社内  
氏 名 (氏名) 山 下 寛
3. 特許出願人 山 下 寛

住 所 (住所) 大阪市南区塩町通4丁目1番地豊田ビル内  
(607) ミノルタカメラ株式会社  
氏 名 (氏名) 山 下 寛  
(国 籍) 代 表 者 田 崎 一 雄

4. 代 理 人 〒102

住 所 (住所) 東京都千代田区麹町3丁目3番地  
氏 名 (名称) 代理士 遠 山 光 正  
TEL (242) 0545

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願書副本 1 通
- (4) (委任状) / 通

47.061022

明 細 書

1. 発明の名称

酸化カドミウムを含まない光学ガラス

2. 特許請求の範囲

重量百分率において5%以下を $B_2O_3$ に置換することができる無水硫酸20%乃至35%と、酸化ランタン15%乃至50%と、周期表のⅠ族酸化物として酸化亜鉛5%乃至40%と、 $PbO_2$  3%乃至15%との酸化カドミウムを含有しない4成分系に $ZrO_2$ を1%乃至10%を添加したことを特徴とし、必要に応じて、10%以下の $Te_2O_5$ 、7%以下の $WO_3$ 、10%以下の $PbO$ 、5%以下の $TiO_2$ の1種又は数種を添加する光学ガラス。

3. 発明の詳細な説明

本発明は屈折率 $n_d$ が1.75～1.91、アベ数 $V_d$ が30～48の光学恒数を有する酸化カドミウムを含まない光学ガラスに関するものである。  
一般にランタンクラウン、ランタンフリントと

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 49 21408

④公開日 昭49.(1974) 2.25

②特願昭 47-61022

②出願日 昭47.(1972) 6.20

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号

⑤日本分類

6816 41

21 A22

呼ばれる高屈折率、低分散のガラスを得ようとする場合、 $B_2O_3 - La_2O_3$ 系に周期表のⅠ族酸化物を加えたガラスを基硬として作成するのが最も失速に対して安定であり、多量生産に適している。この中でも比較的屈折率の低いガラスを得るためには上記の成分にⅠ族酸化物である $BaO$ 、 $CaO$ 等を加え屈折率の高いガラスを得るためにはⅡ族酸化物である $CdO$ を加えた系のガラス組成がよく用いられている。これは $CdO$ が $BaO$ 、 $CaO$ に比べて高屈折率成分であるばかりでなく、屈折率を低くする性質を持つ成分である $B_2O_3$ の含有量を少くして安定したガラスがえられるためである。

例えば特許出願公告昭38-10168号には $B_2O_3 - La_2O_3 - CdO$ の3成分系に $TiO_2$ 又は $Nb_2O_5$ を加えて $B_2O_3$ 量を20%まで減少させ、 $n_d=1.87$ という屈折率の高いガラスを得ることが記載されており、これが失速に対しても極めて安定である旨述べられている。

しかし  $\text{CdO}$  は人体に対して極めて有害で熔融作業や加工作業の際非常な注意が必要であるという欠点を有する。

上記の光学恒数の範囲内でしかも  $\text{CdO}$  を含まないガラスも又公知である。例えば特許出願公告昭36-2936号は  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{ZrO}_2$  系で高屈折率のガラスを作成している。しかしこのガラスはⅡ族酸化物を含有していないため揮発による蒸発の発生が著しく又失透に対して不安定であるため良好な光学ガラスにはなり得ない。

本発明者は酸化カドミウムを全く含まず、その他のⅡ族酸化物を比較的多く含んだ多量生産可能な高屈折率ガラスの組成について種々研究した結果  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  系ですぐれたガラスが得られることを知った。

$\text{ZnO}$  は  $\text{CdO}$  と同じⅡ族酸化物であるため  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  の3成分の場合  $\text{B}_2\text{O}_3$  の比較的少ない成分比のところ、ガラス化するものであるけれども、 $\text{B}_2\text{O}_3$  量が30%以下では失透に対して

$\text{Nb}_2\text{O}_5$	3%乃至25%
$\text{ZrO}_2$	1%乃至10%
に対し、必要に応じて10%以下の $\text{Ta}_2\text{O}_5$	
	7%以下の $\text{WO}_3$
	10%以下の $\text{PbO}$
	5%以下の $\text{TiO}_2$

を添加するものである。

この発明によるガラス組成において各成分を上記の範囲限定した理由は次の通りである。

$\text{B}_2\text{O}_3$  はこれが20%以下となると失透傾向が増し、35%以上となると屈折率が低下し本発明の目的に対し不適当のものとなる。又失透防止、耐風化性向上のために5%までの  $\text{B}_2\text{O}_3$  を  $\text{SiO}_2$  で置換することもできる。

$\text{La}_2\text{O}_3$  は目的とする光学恒数をうるには、必須の成分であるが、これが15%以下では目的とする光学的性能が得られず、50%以上となると失透傾向が増大するものである。 $\text{ZnO}$  は失透防止成分として作用し、又揮発による蒸発の発生を少なくす

不安定で、しかも  $\text{ZnO}$  は  $\text{CdO}$  程屈折率を上昇させる成分でないため、この3成分で  $n_d 1.75$  以上の安定したガラスを作ることは困難であることが判った。しかしこの3成分に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  を導入すると、 $\text{B}_2\text{O}_3$  含有量が20%まで少なくなくても失透に対して安定となり、又  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  は  $\text{CdO}$  よりも屈折率を高くする成分として働くため、

$\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の4成分系で  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{CdO}$  の3成分系よりもはるかに高い屈折率を有するガラスを得ることができた。そしてこの4成分系に  $\text{ZrO}_2$  を数%加えるとさらに失透に対して安定となり充分実用化が可能なることを見出した。

この発明によるガラスの組成を重量百分率で示すと次の如くなる

$\text{B}_2\text{O}_3$	20%乃至35%
(このうち5%以下を $\text{SiO}_2$ に置換し得る)	
$\text{La}_2\text{O}_3$	15%乃至50%
$\text{ZnO}$	5%乃至40%

る特性を有するがこれが5%以下ではその効果が発現せずまた40%以上となると屈折率が低下し目的が達成できなくなる。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  はこれを3%以上加えることにより  $\text{B}_2\text{O}_3$  含有量の少ない範囲で失透に対して安定となるが25%以上となると逆に失透傾向が再び増大する。

$\text{ZrO}_2$  は特に  $\text{La}_2\text{O}_3$  含有量の多い範囲で防失透剤として作用するが、効果を示す範囲は1~10%である。10%までの  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の導入は失透防止に対して効果的に作用することがある。 $\text{PbO}$ 、 $\text{WO}_3$  又は  $\text{TiO}_2$  はアッベ数の小さいガラスを得るのに効果的である。しかし  $\text{PbO}$  は10%以上になると失透傾向が増し、 $\text{WO}_3$  は7%以上になると着色が著しく、 $\text{TiO}_2$  は5%以上になると着色が著しくなり、光学ガラスとして使用できなくなる。

上記組成範囲の本発明の光学ガラスの原料は  $\text{B}_2\text{O}_3$  は過酸を用いた  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{WO}_3$  および  $\text{TiO}_2$  はそれぞれその酸化物をまた  $\text{PbO}$

は鉛丹を使用し、この混合物を通常のようない白金容器内にて1300~1350°Cで熔融、清澄攪拌を行い適当な密度に予熱した鋼型に注入し冷却することによつて製造できる。このようにしてできたガラスは無色で透明度が高く、しかも化学耐久性がすぐれている。

本発明に係わる光学ガラスの組成例とその屈折率 $n_d$ 、並びにアッペ数 $v$ を示すと下表の如くなる。

組成例	1	2	3	4	5	6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	2.0				2.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	28.0	25.0	32.0	30.0	32.0
ZnO	27.0	22.0	5.0	5.0	40.0	25.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25.0	34.0	45.0	48.0	15.0	23.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.0	8.0	10.0	5.0	5.0	6.0
ZrO <sub>2</sub>	3.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				5.0	5.0	7.0
WO <sub>3</sub>						
PbO						
TiO <sub>2</sub>						
$n_d$	1.82407	1.78828	1.83455	1.78552	1.75322	1.76922
$v$	3589	4295	4113	4570	4302	4353

特開昭49-21408 (3)

組成例	7	8	9	10	11	12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.0		3.0	3.0	2.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.0	21.0	22.5	27.0	27.0	18.0
ZnO	20.0	15.0	15.0	30.0	30.0	16.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.0	30.0	37.5	20.0	20.0	30.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	20.0	15.0	15.0	10.0	10.0	20.0
ZrO <sub>2</sub>	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.0					5.0
WO <sub>3</sub>		5.0	5.0			
PbO		5.0		5.0		
TiO <sub>2</sub>		3.0			5.0	4.0
$n_d$	1.82846	1.87223	1.86236	1.78156	1.80393	1.90727
$v$	3388	3229	3649	3961	3612	3008

以上

出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 進 山 元 正

住 所 変 更 届

昭和48年4月13日

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 事件の表示 昭和47年特許願第 61022 号

2. 発明の名称

酸化カドミウムを含む光学ガラス

3. 住所を変更した者

事件との関係 出 願 人

旧住所 大阪市南区堀町通4丁目18番地 豊田ビル内

郵便番号 541

新住所 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

名 称 (607) ミノルタカメラ株式会社

代 表 者 田 嶋 一 雄

---

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**